

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
2. Dezember 2004 (02.12.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/104094 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08L 33/06,
C08K 3/00 // C08L 33:06, 101/00

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/002062

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(22) Internationales Anmeldedatum:
2. März 2004 (02.03.2004)

Deutsch

(25) Einreichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(30) Angaben zur Priorität:
103 23 789.5 23. Mai 2003 (23.05.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): RÖHM GMBH & CO. KG [DE/DE]; Kirschenallee, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LICHTENSTEIN, Hans [DE/DE]; Am Schützenrain 9, 64354 Reinheim (DE). ITTMANN, Günther [DE/DE]; Waldstrasse 15, 64823 Gross-Umstadt (DE).

A1

(54) Title: MOULDED BODIES USED FOR ILLUMINATED ADVERTISING AND METHOD FOR PRODUCING SAID BODIES

(54) Bezeichnung: FORMKÖRPER FÜR DIE LICHTWERBUNG UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to moulded bodies for illuminated advertising, comprising a poly(meth)acrylate matrix, diffusion particles containing plastic and inorganic diffusion particles. Said moulded bodies contain between 0.05 and 0.5 wt. % diffusion particles containing plastic with a size ranging between 5 and 15 µm and between 0.1 and 3 wt. % inorganic diffusion particles with a size ranging between 1 and 7.5 µm.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Formkörper für die Lichtwerbung umfassend eine Poly(meth)acrylat-Matrix, Kunststoff enthaltende Streupartikel und anorganische Streupartikel, wobei der Formkörper 0,05 bis 0,5 Gew.-% Kunststoff umfassende Streupartikel einer Grösse im Bereich von 5 bis 15 µm und 0,1 bis 3 Gew.-% anorganische Streupartikel einer Grösse im Bereich von 1 bis 7,5 µm umfasst.

WO 2004/104094

Formkörper für die Lichtwerbung und Verfahren zu deren Herstellung

Die vorliegende Erfindung betrifft Formkörper für die Lichtwerbung und Verfahren zur Herstellung dieser Formkörper.

Leuchtreklame wird vielfältig angewandt. Als Formkörper werden vielfach Kunststoffe eingesetzt, die Streumittel aufweisen, sodass die Leuchtmittel an sich nicht erkennbar sind.

Beispielsweise beschreibt die Druckschrift JP 11-172019 Mischungen von Techpolymer SBX 4, Tospearl 2000 und anorganischen Streumedien, wobei jedoch die Größe der anorganischen Partikel auf bis zu 1 µm oder größer als 8 µm beschränkt ist. Die Formkörper werden durch Extrusion hergestellt, wobei der Glanz der Oberfläche nicht dargelegt wird.

Des weiteren offenbart die Druckschrift JP 2-194058 lichtstreuende Kunststoffkörper für Leuchtreklame, wobei der Körper aus einer PMMA-Matrix und Streupartikeln aufgebaut ist. Hierbei können Siliconpartikel einer Größe im Bereich von 1 bis 6 µm mit BaSO₄-Partikeln einer Größe von 1 bis 7 µm gemischt werden. Der Anteil an Kunststoffpartikeln ist größer als der anorganischen Partikel, die als optionale Komponente beschrieben werden. Der Mindestanteil an Kunststoffpartikel in den Formkörpern wird lediglich als Flächengewicht beschrieben, sodass diese Größe von der Dicke der Körper abhängig ist, die jedoch nicht dargelegt ist. In den Beispielen beträgt der Anteil der Kunststoffpartikel mindestens 0,75 Gew.-%. Die Formkörper werden durch Extrusion hergestellt, wobei der Glanz der Oberfläche nicht dargelegt wird.

Die zuvor dargelegten Formkörper haben bereits ein gutes Eigenschaftsprofil. Für viele Anwendungen werden jedoch besonders glatte, hochwertige Oberflächen verlangt. Hierbei ist zu bedenken, dass die Kunststoffkörper in Plattenform hergestellt und an Handwerksbetrieben geliefert werden, die aus diesen Platten beim Endverbraucher Leuchtreklame fertigen. Hierbei wird der Kunststoff erwärmt. Die zuvor dargelegten Formkörper haben nun den Nachteil, dass durch die Erwärmung eine glatte Oberfläche matt wird. Dementsprechend können aus diesen Formkörpern keine besonders hochwertigen, Leuchtreklamen mit einer glänzenden Oberfläche hergestellt werden.

Für diese hochwertigen Leuchtreklamen sind jedoch ebenfalls Körper bekannt, die durch Gussverfahren hergestellt werden. Hierbei wird Polystyrol in Methylmethacrylat gelöst, wonach diese Mischung in einer Gussform gehärtet wird. Nachteilig an diesen Abdeckungen ist jedoch deren relativ geringe Bewitterungsbeständigkeit sowie deren hoher Gelbwert. Dieser Gelbwert nimmt insbesondere bei längerem Erhitzen zu, das zur weiteren Verarbeitung notwendig sein kann, oder das bei unsachgemäßer Umarbeitung auftreten kann.

In Anbetracht des hierin angegebenen und diskutierten Standes der Technik war es mithin Aufgabe der vorliegenden Erfindung, hochwertige Formkörper für die Lichtwerbung anzugeben, die bei hohen Temperaturen umgeformt werden können, ohne dass die Oberfläche der Formkörper matt wird.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung bestand darin, dass die Formkörper eine hohe Haltbarkeit, insbesondere eine hohe Beständigkeit gegen UV-Bestrahlung oder Bewitterung aufweisen.

Darüber hinaus sollten die Formkörper eine möglichst hohe mechanische Stabilität aufweisen.

Des weiteren lag der Erfindung die Aufgabe zugrunde, Formkörper zur Verfügung zu stellen, die besonders einfach hergestellt werden können. So sollten die Formkörper insbesondere durch Gussverfahren erzeugt werden können, die vollautomatisch durchgeführt werden.

Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung bestand darin, Formkörper bereitzustellen, die auf einfache Weise in Größe und Form den Anforderungen angepasst werden können.

Des weiteren lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde Formkörper für Leuchtreklame zur Verfügung zu stellen, die einen geringen Gelbwert aufweisen. Dieser Gelbwert sollte auch bei längerem Erwärmen auf Temperaturen, die zum Umformen notwendig sind, gering bleiben.

Gelöst werden diese Aufgaben sowie weitere, die zwar nicht wörtlich genannt werden, sich aber aus den hierin diskutierten Zusammenhängen wie selbstverständlich ableiten lassen, oder sich aus diesen zwangsläufig ergeben, durch die in Anspruch 1 beschriebenen Formkörper.

Zweckmäßige Abwandlungen der erfindungsgemäß Formkörper werden in den auf Anspruch 1 rückbezogenen Unteransprüchen unter Schutz gestellt.

Hinsichtlich der Verfahren zur Herstellung von Formkörpern liefert der Anspruch 20 eine Lösung der zugrunde liegenden Aufgabe.

Dadurch, dass Formkörper, die eine Poly(meth)acrylat-Matrix umfassen, 0,05 bis 0,5 Gew.-% Kunststoff umfassende Streupartikel einer Größe im Bereich von 5 bis 15 µm und 0,1 bis 3 Gew.-% anorganische Streupartikel einer Größe im Bereich von 1 bis 7,5 µm umfassen, gelingt es Formkörper für die Lichtwerbung zur Verfügung zu stellen, die sowohl bei hohen Temperaturen umgeformt werden können, ohne dass die Oberfläche matt wird, als auch eine sehr Beständigkeit zeigen.

Durch die erfindungsgemäßen Maßnahmen werden u.a. insbesondere folgende Vorteile erzielt:

- Die Formkörper der vorliegenden Erfindung können auf individuelle Bedürfnisse angepasst werden, ohne dass hierdurch die Anmutung der Oberfläche verschlechtert werden würden.
- Des weiteren können die Formkörper der vorliegenden Erfindung besonders einfach hergestellt werden. So können die Formkörper insbesondere durch Gussverfahren erzeugt werden, die vollautomatisch durchgeführt werden.
- Die erfindungsgemäßen Formkörper zeigen eine hohe Beständigkeit gegen Bewitterung, insbesondere gegen UV-Bestrahlung.
- Die erfindungsgemäßen Formkörper weisen einen einen besonders geringen Gelbwert auf, der auch bei längerem Erwärmen relativ gering bleibt.
- Die Größe und Form der Formkörper kann an die Bedürfnisse angepasst werden.

Der Formkörper der vorliegenden Erfindung weist 0,05 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 0,4 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,1 bis 0,3 Gew.-% Kunststoff umfassende Streupartikel auf, bezogen auf das Gewicht des Formkörpers. Die Größe dieser Kunststoffpartikel liegt im Bereich von 5 bis 15 µm, vorzugsweise 6 bis 12 µm und besonders bevorzugt 7 bis 11 µm.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Kunststoff umfassenden Streupartikel sind an sich bekannt, wobei die Art des Kunststoffs aus dem die Streupartikel hergestellt werden weitgehend unkritisch ist.

An der Phasengrenze der Kunststoff umfassenden Streupartikel zum Matrixkunststoff findet eine Brechung des Lichts statt. Dementsprechend weist der Brechungsindex der Kunststoffpartikel eine bei der Na-D-Linie (589 nm) und bei 20°C gemessene Brechzahl n_o auf, die um 0,003 bis 0,2, insbesondere 0,02 bis 0,2 Einheiten von der Brechzahl n_o des Matrixkunststoffs unterscheidet.

Vorzugsweise enthalten die Kunststoff umfassenden Streupartikel vernetzes Polystyrol, Polysilikon und/oder vernetzte Poly(meth)acrylate, wobei diese Partikel bevorzugt sphärisch sind.

Weitere besonders bevorzugte Kunststoffpartikel, die als Streumittel eingesetzt werden, enthalten Silikone. Solche Partikel werden zum Beispiel durch Hydrolyse und Polykondensation von Organotrialkoxysilanen und/oder Tetraalkoxysilanen erhalten, welche durch die Formeln



beschrieben werden, worin R^1 beispielsweise eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe, eine Alkenylgruppe oder eine Phenylgruppe darstellt, und der Rest R^2 der hydrolysierbaren Alkoxygruppe eine Alkylgruppe, wie Methyl, Ethyl oder Butyl oder eine Alkoxy-substituierte Kohlenwasserstoffgruppe, wie 2-Methoxyethyl oder 2-Ethoxyethyl darstellt. Beispielhafte Organotrialkoxysilane sind Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Methyl-n-propoxysilan, Methyltriisopropoxysilan und Methyltris(2-methoxyethoxy)silan.

Die zuvor genannten Silanverbindungen und Verfahren zur Herstellung sphärischer Silikonpartikel daraus sind der Fachwelt bekannt und den Schriften EP 1 116 741, JP 63-077940 und JP 2000-186148 entnehmbar.

In der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugt eingesetzte Streumittel aus Silikon sind von der Firma GE Bayer Silicones unter den Handelsnamen TOSPEARL® 120 und TOSPEARL® 3120 erhältlich.

Bevorzugte Kunststoff umfassende Streupartikel sind aufgebaut aus:

- b1) 25 bis 99,9 Gew.-Teilen von Monomeren, die aromatische Gruppen als Substituenten aufweisen, wie beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, ringsubstituierte Styrole, Phenyl(meth)acrylat, Benzyl(meth)acrylat, 2-Phenylethyl(meth)acrylat, 3-Phenylpropyl(meth)-acrylat Oder Vinylbenzoat; sowie
- b2) 0 bis 60 Gew.-Teilen eines Acryl- und/oder Methacrylsäureesters mit 1 bis 12 C-Atomen im aliphatischen Esterrest, die mit den Monomeren b1) copolymerisierbar sind, wobei beispielhaft genannt seien: Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Propyl(meth)acrylat, i-Propyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, i-Butyl(meth)acrylat, tert.Butyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, 3,3,5-Trimethylcyclohexyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Norbornyl(meth)acrylat oder Isobornyl(meth)acrylat;
- b3) 0,1 bis 15 Gew.-Teilen vernetzenden Comonomeren, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte, radikalisch mit b1) und gegebenenfalls mit b2) copolymerisierenbare Gruppen aufweisen, wie beispielsweise Divinylbenzol, Glykoldi(meth)acrylat, 1,4-Butandioldi(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat, Triallylcyanurat, Diallylphthalat, Diallylsuccinat, Pentaerythrittetra(meth)acrylat oder Trimethylolpropantri(meth)acrylat, wobei sich die Comonomeren b1), b2) und b3) zu 100 Gew.-Teilen ergänzen.

Besonders bevorzugt weisen Mischungen aus denen die Kunststoff umfassenden Streupartikel hergestellt werden mindestens 80 Gew.-% Styrol und mindestens 0,5 Gew.-% Divinylbenzol auf.

Die Herstellung von vernetzten, Kunststoff umfassenden Streupartikel ist in der Fachwelt bekannt. So können die Streupartikel durch Emulsionspolymerisation hergestellt werden, wie beispielsweise in EP-A 342 283 oder EP-A 269 324 beschrieben, ganz besonders bevorzugt durch Polymerisation in organischer Phase, wie beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung P 43 27 464.1 beschrieben, wobei bei der letztgenannten Polymerisationstechnik besonders enge Teilchengrößenverteilungen oder anders ausgedrückt besonders geringe Abweichungen der Teilchendurchmesser vom mittleren Teilchendurchmesser auftreten.

Besonders bevorzugt werden Kunststoff umfassende Streupartikel eingesetzt, die eine Temperaturbeständigkeit von mindestens 200°C, insbesondere von mindestens 250°C aufweisen, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll. Hierbei bedeutet der Begriff Temperaturbeständig, dass die Teilchen im wesentlichen keinem wärmebedingten Abbau unterliegen. Ein wärmebedingter Abbau führt in unerwünschter Weise zu Verfärbungen, so dass das Kunststoffmaterial unbrauchbar wird.

Besonders bevorzugte Partikel sind unter anderem von Sekisui unter dem Handelsnamen ®Techpolymer SBX-6, ®Techpolymer SBX-8 und ®Techpolymer SBX-12 erhältlich.

Der Formkörper der vorliegenden Erfindung weist 0,1 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 2,5 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,3 bis 2 Gew.-% anorganische Streupartikel auf, bezogen auf das Gewicht des Formkörpers. Die Größe dieser anorganische Streupartikel liegt im Bereich von 1 bis 7,5 µm, vorzugsweise 2 bis 5 µm und besonders bevorzugt 3 bis 4 µm, wobei bevorzugte anorganische Streupartikel sphärisch sind.

Die anorganischen Streupartikel weisen ebenfalls einen Brechungsindex bei der Na-D-Linie (589 nm) und bei 20°C gemessene Brechzahl n_o auf, die um 0,003 bis 0,2, insbesondere 0,02 bis 0,2 Einheiten von der Brechzahl n_o des Matrixkunststoffs unterscheidet.

Anorganische Streupartikel sind an sich ebenfalls bekannt und können kommerziell erhalten werden. Diese Partikel umfassen insbesondere Aluminiumhydroxid, Aluminium-Kalium-Silikat (Glimmer), Aluminiumsilikat (Kaolin), Bariumsulfat ($BaSO_4$), Calciumcarbonat, Magnesiumsilikat (Talkum).

Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung ist der Anteil an anorganischen Streupartikel im Formkörper größer oder gleich dem Anteil an Kunststoff umfassenden Streupartikel. Vorzugsweise liegt das Gewichtsverhältnis der Kunststoff umfassenden Streupartikel zu den anorganischen Streupartikeln im Bereich von 1:1 bis 1:20, insbesondere 1:1,5 bis 1:15 und besonders bevorzugt 1:2 bis 1:10.

Die Ermittlung der Teilchengröße sowie der Teilchengrößenverteilung kann mittels Laserextinktionsverfahren erfolgen. Hierbei kann ein Galaxy-CIS der Firma L.O.T. GmbH verwendet werden, wobei die Messmethode zur Bestimmung der Teilchengröße sowie der Teilchengrößenverteilung im Benutzerhandbuch enthalten ist. Der Fachmann ist sich der Größenverteilung von Partikeln bewusst, wobei sich die zuvor dargelegten Teilchengrößen auf das Gewichtsmittel beziehen.
Vorzugsweise werden Streupartikel mit einer engen Größenverteilung eingesetzt. Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung sind die lichtstreuenden Partikel sphärisch. Der Begriff sphärisch bezeichnet im Rahmen der vorliegenden Erfindung, dass die Partikel

vorzugsweise eine kugelförmige Gestalt aufweisen, wobei dem Fachmann offensichtlich ist, dass aufgrund der Herstellungsmethoden auch Partikel mit anderer Gestalt enthalten sein können, oder dass die Form der Partikel von der idealen Kugelgestalt abweichen kann.

Dementsprechend bedeutet der Begriff sphärisch, dass das Verhältnis von der größten Ausdehnung der Partikel zur geringsten Ausdehnung maximal 4, vorzugsweise maximal 2 beträgt, wobei diese Ausdehnungen jeweils durch den Schwerpunkt der Partikel gemessen werden. Vorzugsweise sind mindestens 70, besonders bevorzugt mindestens 90 %, bezogen auf die Zahl der Partikel, sphärisch.

Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung liegen diese Streupartikel gleichmäßig verteilt in der Kunststoffmatrix vor, ohne dass eine nennenswerte Aggregation oder Zusammenlagerung der Partikel auftritt. Gleichmäßig verteilt bedeutet, dass die Konzentration an Partikeln innerhalb der Kunststoffmatrix im wesentlichen konstant ist.

Der Formkörper umfasst neben den Streupartikeln eine Kunststoffmatrix, die Polymethylmethacrylat (PMMA) aufweist. Vorzugsweise umfasst der Formkörper mindestens 30 Gew.-%, insbesondere mindestens 70 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Formkörpers, Polymethylmethacrylat.

Polymethylmethacrylate werden im allgemeinen durch radikalische Polymerisation von Mischungen erhalten, die Methylmethacrylat enthalten. Im allgemeinen enthalten diese Mischungen mindestens 40 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 60 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomere, Methylmethacrylat.

Daneben können diese Mischungen zur Herstellung von Polymethylmethacrylaten weitere (Meth)acrylate enthalten, die mit Methylmethacrylat copolymerisierbar sind. Der Ausdruck (Meth)acrylate umfasst Methacrylate und Acrylate sowie Mischungen aus beiden.

Diese Monomere sind weithin bekannt. Zu diesen gehören unter anderem (Meth)acrylate, die sich von gesättigten Alkoholen ableiten, wie beispielsweise Methylacrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat, Pentyl(meth)acrylat und 2-Ethylhexyl(meth)acrylat; (Meth)acrylate, die sich von ungesättigten Alkoholen ableiten, wie z. B. Oleyl(meth)acrylat, 2-Propinyl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat, Vinyl(meth)acrylat; Aryl(meth)acrylate, wie Benzyl(meth)acrylat oder Phenyl(meth)acrylat, wobei die Arylreste jeweils unsubstituiert oder bis zu vierfach substituiert sein können; Cycloalkyl(meth)acrylate, wie 3-Vinylcyclohexyl(meth)acrylat, Bornyl(meth)acrylat; Hydroxylalkyl(meth)acrylate, wie 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 3,4-Dihydroxybutyl(meth)acrylat, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat; Glycoldi(meth)acrylate, wie 1,4-Butandiol(meth)acrylat, (Meth)acrylate von Etheralkoholen, wie Tetrahydrofurfuryl(meth)acrylat, Vinyloxyethoxyethyl(meth)acrylat; Amide und Nitrile der (Meth)acrylsäure, wie N-(3-Dimethylaminopropyl)(meth)acrylamid, N-(Diethylphosphono)(meth)acrylamid, 1-Methacryloylamido-2-methyl-2-propanol; schwefelhaltige Methacrylate, wie Ethylsulfinylethyl(meth)acrylat, 4-Thiocyanatobutyl(meth)acrylat,

Ethylsulfonylethyl(meth)acrylat,
Thiocyanatomethyl(meth)acrylat,
Methylsulfinylmethyl(meth)acrylat,
Bis((meth)acryloyloxyethyl)sulfid;
mehrwertige (Meth)acrylate, wie
Trimethyloylpropantri(meth)acrylat.

Neben den zuvor dargelegten (Meth)acrylaten können die zu polymerisierenden Zusammensetzungen auch weitere ungesättigte Monomere aufweisen, die mit Methylmethacrylat und den zuvor genannten (Meth)acrylaten copolymerisierbar sind.

Hierzu gehören unter anderem 1-Alkene, wie Hexen-1, Hepten-1; verzweigte Alkene, wie beispielsweise Vinylcyclohexan, 3,3-Dimethyl-1-propen, 3-Methyl-1-diisobutlen, 4-Methylpenten-1;

Acrylnitril; Vinylester, wie Vinylacetat;
Styrol, substituierte Styrole mit einem Alkylsubstituenten in der Seitenkette, wie z. B. α -Methylstyrol und α -Ethylstyrol, substituierte Styrole mit einem Alkylsubstituenten am Ring, wie Vinyltoluol und p-Methylstyrol,
halogenierte Styrole, wie beispielsweise Monochlorstyrole, Dichlorstyrole, Tribromstyrole und Tetrabromstyrole;
Heterocyclische Vinylverbindungen, wie 2-Vinylpyridin, 3-Vinylpyridin, 2-Methyl-5-vinylpyridin, 3-Ethyl-4-vinylpyridin, 2,3-Dimethyl-5-vinylpyridin, Vinylpyrimidin, Vinylpiperidin, 9-Vinylcarbazol, 3-Vinylcarbazol, 4-Vinylcarbazol, 1-Vinylimidazol, 2-Methyl-1-vinylimidazol, N-Vinylpyrrolidon, 2-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpyrrolidin, 3-Vinylpyrrolidin, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylbutyrolactam, Vinyloxolan, Vinylfuran, Vinylthiophen, Vinylthiolan, Vinylthiazole und hydrierte Vinylthiazole, Vinyloxazole und hydrierte Vinyloxazole;

Vinyl- und Isoprenylether; Maleinsäurederivate, wie beispielsweise Maleinsäureanhydrid, Methylmaleinsäureanhydrid, Maleimid, Methylmaleimid; und Diene, wie beispielsweise Divinylbenzol.

Im allgemeinen werden diese Comonomere in einer Menge von 0 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 40 Gew.-% und besonders bevorzugt 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomeren, eingesetzt, wobei die Verbindungen einzeln oder als Mischung verwendet werden können.

Die Polymerisation wird im allgemeinen mit bekannten Radikalinitiatoren gestartet. Zu den bevorzugten Initiatoren gehören unter anderem die in der Fachwelt weithin bekannten Azoinitiatoren, wie AIBN und 1,1-Azobiscyclohexancarbonitril, sowie Peroxyverbindungen, wie Methylethylketonperoxid, Acetylacetonperoxid, Dilaurylperoxyd, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, Ketonperoxid, Methylisobutylketonperoxid, Cyclohexanonperoxid, Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperoxybenzoat, tert.-Butylperoxyisopropylcarbonat, 2,5-Bis(2-ethylhexanoyl-peroxy)-2,5-dimethylhexan, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperoxy-3,5,5-trimethylhexanoat, Dicumylperoxid, 1,1-Bis(tert.-butylperoxy)cyclohexan, 1,1-Bis(tert.-butylperoxy)3,3,5-trimethylcyclohexan, Cumylhydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Bis(4-tert.-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat, Mischungen von zwei oder mehr der vorgenannten Verbindungen miteinander sowie Mischungen der vorgenannten Verbindungen mit nicht genannten Verbindungen, die ebenfalls Radikale bilden können.

Diese Verbindungen werden häufig in einer Menge von 0,001 bis 1,0 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomeren, eingesetzt.

Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts M_w der erfindungsgemäss als Matrixpolymere zu verwendenden Homo- und/oder Copolymeren kann in weiten Bereichen schwanken, wobei das Molekulargewicht üblicherweise auf den Anwendungszweck und die Verarbeitungsweise der Matrix abgestimmt wird. Im allgemeinen liegt es aber im Bereich zwischen 20 000 und 10 000 000 g/mol, vorzugsweise 50 000 bis 3 000 000 g/mol und besonders bevorzugt 80 000 bis 1 500 000 g/mol, ohne dass hierdurch eine Einschränkung erfolgen soll.

Gemäss einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist die Matrix des Formkörpers mindestens 70, vorzugsweise mindestens 80 und besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Formkörpers, Polymethylmethacrylat auf.

Die Poly(meth)acrylate der Matrix der Formkörper weisen gemäss einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung einen Brechungsindex gemessen bei der Na-D-Linie (589 nm) und bei 20°C im Bereich von 1,46 bis 1,54 auf.

Die Formmassen zur Herstellung der Formkörper können übliche Zusatzstoffe aller Art enthalten. Hierzu gehören unter anderem Antistatika, Antioxidantien, Entformungsmittel, Flammschutzmittel, Schmiermittel, Farbstoffe, Fliessverbesserungsmittel, Füllstoffe, Lichtstabilisatoren, UV-Absorber und organische Phosphorverbindungen, wie Phosphite oder Phosphonate, Pigmente, Verwitterungsschutzmittel und Weichmacher. Die Menge an Zusatzstoffen ist jedoch auf den Anwendungszweck beschränkt. So sollte die lichtstreuende Eigenschaft der Formkörper sowie deren Transparenz nicht zu stark durch Additive beeinträchtigt werden.

Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung kann die Formmasse gegebenenfalls durch einen Schlagzähmodifizierer mechanisch stabiler ausgerüstet werden. Derartige Schlagzähmodifizierungsmittel für Polymethacrylat-Kunststoffe sind hinlänglich bekannt, so sind die Herstellung und der Aufbau von schlagzähmodifizierten Polymethacrylat-Formmassen unter anderem in EP-A 0 113 924, EP-A 0 522 351, EP-A 0 465 049 und EP-A 0 683 028 beschrieben.

Bevorzugte schlagzähe Formmassen, die zur Herstellung der Matrix dienen können, weisen 70 - 99 Gew.-% Polymethylmethacrylate auf. Diese Polymethylmethacrylate wurden zuvor beschrieben.

Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung werden die zur Herstellung von schlagzähmodifizierten Formmassen verwendeten Polymethylmethacrylate durch radikalische Polymerisation von Mischungen erhalten, die 80 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 90 - 98 Gew.-%, Methylmethacrylat und gegebenenfalls 0 – 20 Gew.-%, bevorzugt 2 – 10 Gew.-% weitere radikalisch polymerisierbaren Comonomere umfassen, die ebenfalls zuvor aufgeführt wurden. Besonders bevorzugte Comonomere sind unter anderem C₁- bis C₄-Alkyl(meth)acrylate, insbesondere Methylacrylat, Ethylacrylat oder Butylmethacrylat.

Vorzugsweise liegt das mittlere Molekulargewicht M_w der Polymethylmethacrylate, die zur Herstellung der schlagzähmodifizierten Matrix dienen können, im Bereich von 90.000 g/mol bis 200.000 g/mol, insbesondere 100.000 g/mol bis 150.000 g/mol.

Bevorzugte schlagzähe Formmassen, die zur Herstellung der Matrix dienen können, enthalten 1 bis 30, bevorzugt 2 bis 20, besonders bevorzugt 3 bis 15, insbesondere 5 bis 12 Gew.-% eines

Schlagzähmodifizierungsmittels, welches eine Elastomerphase aus vernetzten Polymerisatteilchen darstellt.

Das Schlagzähmodifizierungsmittel kann in an sich bekannter Weise durch Peripherpolymerisation oder durch Emulsionspolymerisation erhalten werden.

Bevorzugte Schlagzähmodifizierungsmittel stellen vernetzte Teilchen mit einer mittleren Teilchengröße im Bereich von 50 bis 1000 nm, bevorzugt 60 bis 500 nm und besonders bevorzugt 80 bis 120 nm dar.

Derartige Partikel können beispielsweise durch die radikalische Polymerisation von Mischungen erhalten werden, die in der Regel mindestens 40 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 70 Gew.-% Methylmethacrylat, 20 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 25 bis 35 Gew.-% Butylacrylat sowie 0,1 bis 2, bevorzugt 0,5 bis 1 Gew.-% eines vernetzenden Monomeren, z. B. einem mehrfunktionellen (Meth)acrylat, wie z. B. Allylmethacrylat und Comonomeren, die mit den zuvor genannten Vinylverbindungen copolymerisiert werden können.

Zu den bevorzugten Comonomeren gehören unter anderem C₁-C₄-Alkyl(meth)acrylaten, wie Ethylacrylat oder Butylmethacrylat, bevorzugt Methylacrylat, oder anderen vinylisch polymerisierbaren Monomeren wie z. B. Styrol. Die Mischungen zur Herstellung der zuvor genannten Partikel können vorzugsweise 0 bis 10, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% Comonomere umfassen.

Besonders bevorzugte Schlagzähmodifizierungsmittel sind Polymerisatteilchen, die einen zwei-, besonders bevorzugt einen dreischichtigen Kern-Schale-Aufbau aufweisen. Derartige Kern-Schale-Polymerivate sind unter anderem in EP-A 0 113 924, EP-A 0 522 351, EP-A 0 465 049 und EP-A 0 683 028 beschrieben.

Besonders bevorzugte Schlagzäh-Modifier auf Basis von Acrylatkautschuk haben unter anderem folgenden Aufbau:

- Kern: Polymerisat mit einem Methylmethacrylatanteil von mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Kerns.
- Schale 1: Polymerisat mit einem Butylacrylatanteil von mindestens 80 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der ersten Schale.
- Schale 2: Polymerisat mit einem Methylmethacrylatanteil von mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der zweiten Schale.

Der Kern sowie die Schalen können neben den genannten Monomeren jeweils weitere Monomere enthalten. Diese wurden zuvor dargelegt, wobei besonders bevorzugte Comonomere vernetzend wirken.

Beispielsweise kann ein bevorzugter Acrylatkautschuk-Modifier folgenden Aufbau aufweisen:

- Kern: Copolymerisat aus Methylmethacrylat (95,7 Gew.-%), Ethylacrylat (4 Gew.-%) und Allylmethacrylat (0,3 Gew.-%)
- S1: Copolymerisat aus Butylacrylat (81,2 Gew.-%), Styrol (17,5 Gew.-%) und Allylmethacrylat (1,3 Gew.-%)
- S2: Copolymerisat aus Methylmethacrylat (96 Gew.-%) und Ethylacrylat (4 Gew.-%)

Das Verhältnis von Kern zu Schale(n) der Acrylatkautschuk-Modifier kann in weiten Bereichen schwanken. Vorzugsweise liegt das Gewichtsverhältnis Kern zu Schale K/S im Bereich von 20:80 bis 80:20, bevorzugt von 30:70 zu 70:30 bis Modifizieren mit einer Schale bzw. das

Verhältnis von Kern zu Schale 1 zu Schale 2 K/S1/S2 im Bereich von 10:80:10 bis 40:20:40, besonders bevorzugt von 20:60:20 bis 30:40:30 bei Modifizieren mit zwei Schalen.

Die Partikelgröße der Kern-Schale-Modifier liegt üblich im Bereich von 50 bis 1000 nm, vorzugsweise 100 bis 500 nm und besonders bevorzugt von 150 bis 450 nm, ohne daß hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Derartige Schlagzähmodifizier sind von der Fa. Mitsubishi unter dem Handelsnamen METABLEN® IR 441 kommerziell erhältlich. Darüber hinaus können auch schlagzäh-modifizierte Formmassen erhalten werden.

Besonders bevorzugte Formmassen zur Herstellung der Kunststoff-Matrix sind von der Fa. Röhm GmbH & Co. KG kommerziell erhältlich.

Der Formkörper kann über bekannte Verfahren hergestellt werden, wobei thermoplastische Formgebungsverfahren bevorzugt sind. Nach Zugabe der Partikel können aus den zuvor beschriebenen Formmassen Formkörper durch herkömmliche thermoplastische Formgebungsverfahren hergestellt werden.

Des weiteren können die Formkörper durch Gussverfahren erzeugt werden. Hierbei werden beispielsweise geeignete (Meth)acrylmischungen in einer Form gegeben und polymerisiert. Derartige (Meth)acrylmischungen weisen im allgemeinen die zuvor dargelegten (Meth)acrylate, insbesondere Methylmethacrylat auf. Des weiteren können die (Meth)acrylmischungen die zuvor dargelegten Copolymeren sowie, insbesondere zur Einstellung der Viskosität, Polymere, insbesondere Poly(meth)acrylate, enthalten.

Die vorliegende Erfindung ermöglicht überraschend ein Einstellen der Viskosität auf einen vorgegebenen Wert. Hierdurch kann das Gussverfahren zur Herstellung von Formkörpern für die Lichtwerbung automatisiert werden. Hierbei ist zu bedenken, dass bei Verwendung von unvernetztem Polystyrol als Streumedium, wie dies aus dem Stand der Technik bekannt ist, Methylmethacrylat eingesetzt werden muss, welches eine geringe, vorgegebene Viskosität hat. Bei Zusatz von polymerisiertem Methylmethacrylat (Sirup) fällt das Polystyrol aus, so dass keine homogene Verteilung des Polystyrols zu erzielen ist. Die vorliegende Erfindung löst dieses Problem durch eine Kombination aus anorganischen Streupartikeln und Kunststoff umfassenden Streupartikeln in überraschender Weise.

Ein geeignetes Acrylharz umfasst beispielsweise

- A) 0,05 – 0,5 Gew.-% Kunststoff umfassende Streupartikel mit einem mittleren Durchmesser im Bereich von 5 bis 15 µm,
- B) 0,1 – 3 Gew.-% anorganische Streupartikel mit einem mittleren Durchmesser im Bereich von 1 bis 7,5 µm,
- C) 40 – 99,85 Gew.-% Methylmethacrylat,
- D) 0 – 59,85 Gew.-% Comonomere,
- E) 0 – 59,85 Gew.-% in (C) oder (D) lösliche Polymere, wobei die Komponenten A) bis E) 100 Gew.-% ergeben.

Darüber hinaus weist das Acrylharz die zur Polymerisation notwendigen Initiatoren auf. Die Komponenten A bis D sowie die Initiatoren entsprechen den Verbindungen, die auch zur Herstellung geeigneter Polymethylmethacrylat Formmassen eingesetzt werden. Des weiteren

können die Acrylharze bekannte Additive umfassen, die zuvor beispielhaft dargelegt wurden. Darüber hinaus können noch Zusätze eingesetzt werden, die ein Absetzen der Streupartikel verhindern.

Zur Aushärtung kann man z. B. das sogenannte Gußkammerverfahren (s. z. B. die DE 25 44 245, EP-B 570 782 oder EP-A 656 548) anwenden, bei die Polymerisation einer Kunststoffscheibe zwischen zwei Glasplatten erfolgt, die mit einer umlaufenden Schnur abgedichtet werden.

Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts M_w der Polymere, die durch Gußkammerverfahren hergestellt werden, ist im allgemeinen höher als das Molekulargewicht von Polymeren, die in Formmassen verwendet werden. Hierdurch ergeben sich eine Reihe bekannter Vorteile. Im allgemeinen liegt das Gewichtsmittel des Molekulargewichts von Polymeren, die durch Gußkammerverfahren hergestellt werden im Bereich von 500 000 bis 10 000 000 g/mol, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Die Dicke des Formkörpers liegt im Allgemeinen im Bereich von 0,05 bis 200 mm, vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 30 mm, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt die mittlere Oberflächenrauhigkeit Ra eines Teils der Platte höchstens 0,3 µm, insbesondere höchstens 0,2 µm und besonders bevorzugt höchstens 0,1 µm. Vorzugsweise zeigen mindestens 40%, insbesondere mindestens 48% der Oberfläche diese Werte.

Die mittlere Oberflächenrauhigkeit Ra kann gemäß DIN 4768 mit einem Messgerät Talysurf 50 der Fa. Taylor Hobson bestimmt werden.

Die Oberflächenrauhigkeit Ra der Platte ergibt sich im Allgemeinen durch Variation von verschiedenen Parametern beeinflusst werden, die von der Art der Herstellung abhängig sind.

Bei einer Herstellung durch Extrusion gehören unter anderem die Temperatur der Schmelze während der Extrusion, wobei eine tiefere Temperatur der Schmelze zu einer glätteren Oberfläche führt. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass die Temperatur der Schmelze von der genauen Zusammensetzung der Formmasse abhängig ist. Im allgemeinen liegt die Temperatur der Schmelze im Bereich von 150 bis 300°C, vorzugsweise im Bereich von 200 bis 290°C. Diese Temperaturen beziehen sich auf die Temperaturen der Schmelze beim Düsenaustritt.

Des weiteren kann die Oberflächenrauhigkeit über den Spalt zwischen den zur Glättung der Platten eingesetzten Walzen beeinflusst werden. Umfasst ein Glättwerk beispielsweise 3 Walzen in L-Anordnung, wobei die Formmasse von der Düse auf den Spalt zwischen Walze 1 und Walze 2 geführt wird und die Walze 2 um 60-180° umschlingt, so wird durch den Spalt zwischen Walze 2 und Walze 3 eine Glättung der Oberflächen erzielt. Wird der Spalt zwischen Walze 2 und Walze 3 auf Plattendicke eingestellt, so werden die Streupartikel auf der Plattenoberfläche in die Matrix eingedrückt, wodurch sich die Oberfläche glatter darstellt.

Falls der Formkörper durch Gussverfahren hergestellt wird, ergibt sich die Oberflächenrauhigkeit aus den Eigenschaften der zur Herstellung der Gussform eingesetzten Platten.

Gemäss einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung weist der Formkörper, insbesondere wenn er nicht eingefärbt ist, einen Transmissionsgrad Tau D65/10° gemäß DIN 5036 größer oder gleich 30%, insbesondere größer oder gleich 60% und besonders bevorzugt größer oder gleich 70% auf. Eingefärbte Formkörper weisen in der Regel entsprechend niedrigere Werte für den Transmissionsgrad auf.

Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung kann der Formkörper eingefärbt werden. Zur Einfärbung eignen sich insbesondere an sich bekannte Farbstoffe und/oder Russ.

Hierzu gehören unter anderem z. B. Kupfer-Phthalocyaningrün, Kupfer-Phthalocyaninblau, Eisenoxid-Rot, Ultramarinblau, Chromtitangelb, Farbstoffe der Anthrachinonreihe.

Besonders bevorzugte Farbstoffe sind kommerziell erhältlich. Hierzu gehören unter anderem ®Sandoplast Rot G und ®Sandoplast Gelb 2G jeweils von Clariant sowie ®Macrolex Grün 5B und ®Macrolex Violett 3R jeweils von Bayer.

Des weiteren kann der Formkörper bekannte lösliche Fluoreszenzfarbstoffe, z. B. solche basierend auf der chemischen Klasse der Perylene, enthalten. Bei den Fluoreszenzfarbstoffen kann es sich um Mischungen aus N,N'-disubstituiertem 3,4:9,10-Perylenbis(dicarboximid) und gelb fluoreszierenden Farbstoffen mit definierten Farbkoordinaten-Bereichen gemäß dem CIE 1931 Standard colorimetrischen System und Fluoreszenz/Lumineszenz-Faktoren größer 5 handeln.

Derartige Fluoreszenzfarbstoffe, die in Kunststoffen wie z. B. Polycarbonat, Polymethylmethacrylat, Polyvinylidenfluorid oder Mischungen aus Polymethylmethacrylat und Polyvinylidenfluorid löslich sind und für gelb fluoreszierende Artikel bzw. Formkörper eignen, sind unter anderem in WO 99/16847 beschrieben.

Die Kombination von Fluoreszenzfarbstoffen mit weiteren Farbmitteln ermöglicht die Abdeckung eines größeren Farbspektrums. Beispielsweise kann die Kombination eines gelb fluoreszierenden Fluoreszenzfarbstoffs mit einem Grünpigment, z. B. Kupfer-Phthalocyaningrün, sinnvoll eingesetzt werden, um ein brilliant fluoreszierendes Grün zu erzeugen.

Geeignet für die Zwecke der Erfindung sind insbesondere die handelsüblichen Fluoreszenzfarbstoffe Lumogen® F Orange 240, Lumogen® F Gelb 083, Lumogen® F Rot 300 (Lumogen®: Marke der BASF AG, Ludwigshafen, Deutschland) sowie Hostasol® Gelb 3G.

Die Konzentration dieser Farbstoffe ist abhängig von dem gewünschten Farbeindruck sowie der Dicke der Platte. Ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll, liegen diese Konzentration pro Farbstoff im allgemeinen im Bereich von 0 bis 0,8 Gew.-%, vorzugsweise 0,000001 bis 0,4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der eingefärbten Formkörper. Die Summe der Farbstoffkonzentrationen liegt vorzugsweise im Bereich von 0 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,0001 bis 0,8 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,01 bis 0,5, bezogen auf das Gesamtgewicht der eingefärbten Formkörper.

Des weiteren können die Formkörper der vorliegenden Erfindung Pigmente aufweisen. Hierzu gehören insbesondere Weißpigmente, die einen Brechungsindexunterschied von + 0,4 bis 1,5, bevorzugt von + 0,5 bis 1,4, besonders bevorzugt von 1,0 bis 1,3 zur Kunststoff-Matrix aufweisen und in der Kunststoff-Matrix in einer Konzentration von 0,001 bis 0,1, bevorzugt 0,005 bis 0,01 Gew.-% enthalten sein können.

Bevorzugte Weißpigmente sind z. B. Titandioxid (TiO_2), Zinkoxid (ZnO) oder Zinksulfid (ZnS).

Vorzugsweise zeigt der Formkörper einen Gelbwert D65/10° gemäß DIN 6167 kleiner oder gleich 12, insbesondere kleiner oder gleich 10, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Die Formkörper der vorliegenden Erfindung lassen sich hervorragend thermisch umformen, ohne dass hierdurch der Glanz der Oberfläche oder der Gelbwert des Formkörpers allzu sehr beeinträchtigt werden würde. Das Umformen ist dem Fachmann bekannt. Hierbei wird der Formkörper erhitzt und über eine geeignete Schablone umgeformt. Die Temperatur, bei der die Umformung stattfindet ist abhängig von der Erweichungstemperatur des Substrats, aus dem der Kunststoffkörper hergestellt wurde. Die weiteren Parameter, wie beispielsweise die Umformgeschwindigkeit und Umformkraft sind ebenfalls vom Kunststoff abhängig, wobei diese Parameter dem Fachmann bekannt sind. Von den Umformverfahren sind insbesondere Biegeumformverfahren bevorzugt. Derartige Verfahren werden insbesondere zur Verarbeitung von Gussglas eingesetzt. Nähere Ausführungen finden sich in "Acrylglas und Polycarbonat richtig Be- und Verarbeiten" von H.Kaufmann et al. herausgegeben vom Technologie-Transfer-Ring Handwerk NRW und in VDI-Richtlinie 2008 Blatt 1 sowie DIN 8580/9/.

Eine besondere Ausführungsform des Formkörpers der vorliegenden Erfindung weist einen Intensitätshalbwertswinkel größer oder gleich 15°, insbesondere größer oder gleich 25° auf.

Gemäss einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung zeigt der Formkörper ein Streuwert gemäss DIN 5036 größer oder gleich 0,15, insbesondere größer oder gleich 0,35, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform zeigen die Oberfläche der erfindungsgemäßen Polymethylmethacrylat-Platten in Reflexion ein glänzendes Erscheinungsbild. Durch die Glanzmessung mit einem Reflektometer nach DIN 67530 kann die Charakterisierung vorgenommen werden. Vorzugsweise liegt der Glanz der Platten bei einem Winkel von 85° von mindestens 50, besonderst bevorzugt von mindestens 60 und ganz besonderst bevorzugt von mindestens 70. Diese Werte beziehen sich auf einen Teil der Oberfläche des Formkörpers, wobei vorzugsweise mindestens 40%, insbesondere mindestens 48% der Oberfläche des Formkörpers diese Werte aufweisen. Hierbei ist zu beachten, dass 50% der Oberfläche nach innen, dem Beleuchtungsmittel hin zugewandt ist. Dieser Teil der Oberfläche ist somit von außen nicht zu sehen. Dementsprechend sollte die nach außen gerichtete, vom Beleuchtungsmittel weggewandte Oberfläche einen möglichst hohen Glanz aufweisen.

Bevorzugt weist ein erfindungsgemäßer Formkörper eine Länge im Bereich von 25 mm bis 10000 mm, vorzugsweise von 50 bis 3000 mm und besonders bevorzugt von 200 bis 2000 mm auf. Die Breite dieser besonderen Ausführungsform liegt im allgemeinen im Bereich von 25 bis 10000 mm, vorzugsweise von 50 bis 3000 mm und besonders bevorzugt von 200 bis 2000 mm.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform weist der Formkörper eine besonders hohe Wetterfestigkeit gemäß DIN EN ISO 4892, Teil 2 – Künstliches bewittern oder bestrahlen in Geräten, gefilterte Xenonbogenbestrahlung- auf.

Die erfindungsgemäßen Kunststoffkörper sind im allgemeinen sehr beständig gegenüber Bewitterung. So ist die Bewitterungsbeständigkeit gemäß DIN 53387 (Xenotest) mindestens 5000 Stunden.

Gemäß einem bevorzugten Aspekt können Formkörper eine Schlagzähigkeit gemäß ISO 179/1 von mindestens 10 kJ/m², bevorzugt mindestens 15 kJ/m² aufweisen.

Bevorzugt weist der Formkörper einen E-Modul nach ISO 527-2 von mindestens 1000 MPa, insbesondere mindestens 1500 MPa auf, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Nachfolgend wird die Erfindung durch Beispiele und Vergleichsbeispiele eingehender erläutert, ohne daß die Erfindung auf diese Beispiele beschränkt werden soll.

Beispiel 1

Ein erfindungsgemäßer Formkörper wurde in einem Gusskammerverfahren hergestellt. Hierzu wurden zu 1000 Gewichtsteilen vorpolymerisiertes Methylmethacrylat (Viskosität ca. 1000 mPa*S) 1 Gewichtsteil 2,2'-Azobis-(2,4-Dimethylvaleronitril) und 2 Gewichtsteile Techpolymer SBX 8 zugegeben. In dieser Mischung wurde eine Paste gelöst, die 3 Gewichtsteile eines in Methylmethacrylat löslichen Polymethacrylatharzes, 7,5 Gewichtsteile BaSO₄-Partikel einer Größe von ca. 3,5 µm und 30 Gewichtsteile Methylmethacrylat umfasst. Die Bestandteile der Paste wurden mit einem schnelllaufenden Dispergator dispergiert.

Die Mischung wurde intensiv gerührt, in eine mit 3mm dicken Schnur distanzierte Silikatglaskammer gefüllt und im Wasserbad bei 45°C polymerisiert. Die Endpolymerisation erfolgte im Trockenschrank bei 115°C. Die optischen Eigenschaften des Formkörpers wurden untersucht, wobei die Ergebnisse in Tabelle 1 dargelegt sind. Der Hinterleuchtungstest wird in einem Leuchtkasten mit einer Glühlampe mit Klarsichtglaskolben (60 Watt) durchgeführt. Hierbei wird die Probe in einem Abstand von ca. 5 cm bis 50 cm davor gehalten. Falls die Glühwendel nicht sichtbar ist, wird in Tabelle 1 das Ergebnis mit + gekennzeichnet. Andernfalls ist in Tabelle 1 ein – Zeichen dargelegt.

Darüber hinaus wurde der Formkörper für 10 Minuten auf 160°C erwärmt und bei Vakuum ca. 3 bis 4 cm tief ausgeformt. Die Änderung des Oberflächenglanzes ist ebenfalls in Tabelle 1 dargelegt. Falls der Glanz der Oberfläche erhalten bleibt, wird in Tabelle 1 das Ergebnis mit + gekennzeichnet. Andernfalls ist in Tabelle 1 ein – Zeichen dargelegt. Die Bestimmung des Transmissionsgrades Tau D65/10° wurde gemäß DIN 5036 durchgeführt. Der Gelbwert D65/10° wurde gemäß DIN 6167 bestimmt.

Anschließend wurde der Formkörper aufgeteilt und die verschiedenen Teile unterschiedlichen Beständigkeitstests unterworfen, wobei die erhaltenen Ergebnisse in Tabelle 2 dargelegt sind. Hierzu wurde eine Probe 30 Minuten auf 180°C erwärmt, wonach anschließend der Gelbwert und die Transmission bestimmt wurden. Des weiteren wurde ein Xenotest für 5000 Stunden durchgeführt, wonach anschließend der Gelbwert und die Transmission bestimmt wurden.

Beispiel 2

Das Beispiel 1 wird im wesentlichen wiederholt, wobei jedoch 2 Gewichtsteile BaSO₄-Partikel einer Größe von 3,5 µm zugegeben werden. Die gemäß den zuvor dargelegten Methoden erhaltenen Ergebnisse sind ebenfalls in den Tabellen 1 und 2 aufgeführt.

Vergleichsbeispiel 1

Das Beispiel 1 wird im wesentlichen wiederholt, wobei jedoch keine Kunststoff umfassenden Streupartikel eingesetzt werden. Die gemäß den zuvor dargelegten Methoden erhaltenen Ergebnisse sind ebenfalls in den Tabellen 1 und 2 aufgeführt.

Vergleichsbeispiel 2

Das Beispiel 1 wird im wesentlichen wiederholt, wobei jedoch keine anorganischen Streupartikel eingesetzt werden. Stattdessen wird der Mischung 13,3 Gewichtsteile SBX 8 zugegeben. Die gemäß den zuvor dargelegten Methoden erhaltenen Ergebnisse sind ebenfalls in den Tabellen 1 und 2 aufgeführt.

Vergleichsbeispiel 3

Das Beispiel 1 wird in Grundzügen wiederholt, wobei jedoch kein Vorpolymerisat eingesetzt wird. Stattdessen werden 10 Gewichtsteile Polystyrol in 1000 Gewichtsteilen Methylmethacrylat gelöst. Anschließend wird diese Mischung gemäß Beispiel 1 in einer Kammer polymerisiert.

Die gemäß den zuvor dargelegten Methoden erhaltenen Ergebnisse sind ebenfalls in den Tabellen 1 und 2 aufgeführt.

Tabelle 1

	Transmission	Gelbwert	Hinterleuchtungstest	Umformtest
Beispiel 1	71	3	+	+
Beispiel 2	84	< 1	+	+
Vergleichsbeispiel 1	72	3	-	+
Vergleichsbeispiel 2	80	9	+	-
Vergleichsbeispiel 3	72	12	+	+

Tabelle 2

	Nach 30 Minuten 180°C		Nach 5000 Stunden Xenotest	
	Transmission	Gelbwert	Transmission	Gelbwert
Beispiel 1	71	3	71	3
Beispiel 2	84	< 1	84	< 1
Vergleichs- beispiel 1	72	3	72	3
Vergleichs- beispiel 2	78	10	72	10
Vergleichs- beispiel 3	66	21	70	9,5

Die Beispiele und Vergleichsbeispiele zeigen, dass lediglich die erfindungsgemäßen Mischungen zu einem sehr guten Eigenschaftsprofil führen. Falls lediglich anorganische Partikel eingesetzt werden, kann keine ausreichende Streuwirkung erzielt werden, sodass der Hinterleuchtungstest nicht bestanden wird. Werden hingegen größere Mengen an Kunststoffpartikeln eingesetzt, so wird die Oberfläche der Formkörper nach einem Erwärmen matt. Darüber hinaus nimmt der Transmissionsgrad dieser Formkörper bei Bestrahlung mit UV-Licht stark ab. Herkömmliche Formkörper, bei denen Polystyrol als Streumedium eingesetzt wird, zeigen eine sehr starke Zunahme des Gelwertes und eine starke Abnahme der Transmission bei Erwärmung. Darüber hinaus ist auch die UV-Beständigkeit schlechter als die von erfindungsgemäßen Formkörpern.

Patentansprüche

1. Formkörper für die Lichtwerbung umfassend eine Poly(meth)acrylat-Matrix, Kunststoff enthaltende Streupartikel und anorganische Streupartikel, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper 0,05 bis 0,5 Gew.-% Kunststoff umfassende Streupartikel einer Größe im Bereich von 5 bis 15 µm und 0,1 bis 3 Gew.-% anorganische Streupartikel einer Größe im Bereich von 1 bis 7,5 µm umfasst.
2. Formkörper gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Teil der Oberfläche des Formkörpers einen Glanz R_{85° größer oder gleich 50 aufweist.
3. Formkörper gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens 40 % der Oberfläche des Formkörpers einen Glanz R_{85° größer oder gleich 50 aufweist.
4. Formkörper gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Teil der Oberfläche des Formkörpers eine mittlere Oberflächenrauhigkeit R_a von höchstens 0,3 µm aufweist.
5. Formkörper gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens 40 % der Oberfläche des Formkörpers eine mittlere Oberflächenrauhigkeit R_a von höchstens 0,3 µm aufweist.
6. Formkörper gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die anorganischen Streupartikel eine Größe im Bereich von 2 bis 5 µm aufweisen.

7. Formkörper gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die anorganischen Streupartikel BaSO₄ umfassen.
8. Formkörper gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Kunststoff umfassenden Streupartikel einer Größe im Bereich von 6 bis 12 µm aufweisen.
9. Formkörper gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper 0,05 bis 0,3 Gew.-% Kunststoff umfassende Streupartikel aufweist.
10. Formkörper gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Kunststoff umfassenden Streupartikel vernetztes Polystyrol umfassen.
11. Formkörper gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an anorganischen Streupartikel im Formkörper größer oder gleich dem Anteil an Kunststoff umfassenden Streupartikel ist.
12. Formkörper gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper eingefärbt ist.
13. Formkörper gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper einen Transmissionsgrad Tau D65/10° gemäß DIN 5036 von mindestens 30% aufweist.

14. Formkörper gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper einen Gelbwert D65/10° gemäß DIN 6167 kleiner oder gleich 10 aufweist.
15. Formkörper gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper Intensitätshalbwertswinkel größer oder gleich 15° aufweist.
16. Formkörper gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper ein Streuwert gemäß DIN 5036 größer oder gleich 0,15 aufweist.
17. Formkörper gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper eine Schlagzähigkeit von mindestens 10 kJ/m² gemäß ISO 179/1 aufweist.
18. Formkörper gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper einen E-Modul nach ISO 527-2 von mindestens 1500 MPa aufweist.
19. Formkörper gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper eine Bewitterungsbeständigkeit gemäß DIN 53 387 von mindestens 5000 Stunden aufweist.
20. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Acrylharz umfassend Methylmethacrylat, anorganische Streupartikel und Kunststoff umfassende Streupartikel in einer Gußform polymerisiert.

21. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Acrylharz eine Viskosität im Bereich von 200 bis 20000 mPa*s aufweist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/002062

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C08L33/06 C08K3/00
 //((C08L33/06, 33:06, 101:00))

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C08K C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199036 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1990-272695 XP002290432 & JP 02 194058 A (KYOWA GAS CHEM IND) 31 July 1990 (1990-07-31) cited in the application abstract</p> <p>-----</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	1-21

Further documents are listed in the continuation of box C:

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

29 July 2004

Date of mailing of the International search report

12/08/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Siemens, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/002062

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199936 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A13, AN 1999-425070 XP002290433 & JP 11 172019 A (ASAHI KASEI KOGYO KK) 29 June 1999 (1999-06-29) cited in the application abstract</p> <hr/> <p>DE 43 26 521 A (BRIDGESTONE CORP) 17 February 1994 (1994-02-17) example 1 claims 1-5</p> <hr/>	1-21
A		1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/002062

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
JP 2194058	A 31-07-1990	JP	2512544 B2	03-07-1996
JP 11172019	A 29-06-1999	NONE		
DE 4326521	A 17-02-1994	JP	6059105 A	04-03-1994
		JP	6059106 A	04-03-1994
		DE	4326521 A1	17-02-1994
		FR	2694641 A1	11-02-1994
		US	5744534 A	28-04-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/002062

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C08L33/06 C08K3/00
 //(C08L33/06, 33:06, 101:00)

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C08K C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199036 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1990-272695 XP002290432 & JP 02 194058 A (KYOWA GAS CHEM IND) 31. Juli 1990 (1990-07-31) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung ----- -/-/	1-21

<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist. "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
29. Juli 2004	12/08/2004
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Siemens, T

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/002062

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199936 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A13, AN 1999-425070 XP002290433 & JP 11 172019 A (ASAHI KASEI KOGYO KK) 29. Juni 1999 (1999-06-29) 1n der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung -----	1-21
A	DE 43 26 521 A (BRIDGESTONE CORP) 17. Februar 1994 (1994-02-17) Beispiel 1 Ansprüche 1-5 -----	1-21

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/002062

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 2194058	A	31-07-1990	JP	2512544 B2		03-07-1996
JP 11172019	A	29-06-1999	KEINE			
DE 4326521	A	17-02-1994	JP	6059105 A		04-03-1994
			JP	6059106 A		04-03-1994
			DE	4326521 A1		17-02-1994
			FR	2694641 A1		11-02-1994
			US	5744534 A		28-04-1998